

**RECOVERY OF SOLID MATTER OF POLYOLEFIN IN SLURRY**

Patent Number: JP1178504  
Publication date: 1989-07-14  
Inventor(s): FUJIMA FUMIO; others: 01  
Applicant(s): ASAHI CHEM IND CO  
Requested Patent: ☐ JP1178504  
Application JP19880002475 19880111  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F6/12  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To recover efficiently a solid matter of a polyolefin from a produced slurry, by feeding a washing solvent in a gasification zone for a diluent by a specified method.

**CONSTITUTION:** After a slurry 3 contg. a solid matter of a polyolefin and a diluent is introduced into a gasification zone for the diluent and the diluent is gasified, an obtd. mixture of a diluent gas and the solid matter of the polyolefin is introduced into a separation zone 4 and the solid matter and the diluent gas are separated. In this instance, a wall face (b) of an instrument in the gasification zone 1 with which the slurry is brought into contact is constituted of a porous material and a washing solvent 2 is fed from the outside to the inside of the wall face (b) by compression (by using a pump 7). As said porous material, e.g., sintered metals, porous ceramics, metal nets, and blankout panels are cited. As the washing solvent, the same solvent as the inert hydrocarbon used as the diluent, above all, isobutane is especially pref. in order to make especially recovery and purification easier in a recovery and purification process of the diluent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(J.P.)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-178504

⑮ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)7月14日

C 08 F 6/12

MFL

7311-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 スラリー中のポリオレフィン固形分の回収法

⑯ 特 願 昭63-2475

⑰ 出 願 昭63(1988)1月11日

⑱ 発 明 者 藤 間 文 夫 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑲ 発 明 者 丹 治 進 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内  
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号  
㉑ 代 理 人 弁理士 阿 形 明

明 細 書

1. 発明の名称 スラリー中のポリオレフィン固形分の回収法

2. 特許請求の範囲

1 ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するスラリーを、希釈剤ガス化帯域に導入して希釈剤をガス化させたのち、得られた希釈剤ガスとポリオレフィン固形分との混合物を分離帯域に導入し、該ポリオレフィン固形分と希釈剤ガスを分離してポリオレフィン固形分を回収するに当り、該ガス化帯域のスラリーが接触する器壁面を多孔性材料で構成すると共に、該壁面の外側から内側へ加圧により洗浄用溶剤を注入することを特徴とするスラリー中のポリオレフィン固形分の回収法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明はポリオレフィン固形重合体粒子と希釈剤とを含有するスラリーから、ポリオレフィン固形分を回収する方法に関するものである。さらに

詳しくいえば、本発明は、スラリー重合法で得たポリオレフィンのスラリーから生成したポリオレフィン固形分を効率よく回収する方法に関するものである。

従来の技術

従来、ポリオレフィンの製造方法としては、例えば溶液重合法、気相重合法、スラリー（懸濁）重合法などが知られているが、ポリエチレン系重合体の製造方法として、近年、特にスラリー重合法が、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとを共重合させて直鎖状中ないし低密度ポリエチレン（密度 $0.913\text{g}/\text{cm}^3$ 以下）を得るのに、比較的低温、低圧で重合することができ、かつ既存の高密度ポリエチレンも製造しうるなどの点から、注目されている。

しかしながら、このスラリー重合法においては、密度の低いポリマーを製造する場合、希釈剤可溶性のポリマーが多量に生成し、しかもそのポリマーは粘着性があるために、通常分離手段では該ポリマーを分離することが困難である。例えば希釈剤を蒸発させポリマーから分離させようとする

と、希釈剤ガス化帯域の内壁にポリマーが付着して、閉塞の原因となるため、工業的に密度の低いポリマーを製造することは極めて困難となる。したがって、スラリー重合法は、 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度ポリエチレンを製造するには不適当であった。

このような、スラリー重合法の欠点を改善するため、例えば予備重合法を併用する方法が提案されている(特公昭60-25444号公報、同60-20405号公報、同60-25407号公報、同60-25408号公報)。これらの方法は、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合に先立って、エチレンのみを全重合量の20%以下であるような量で予め重合し、次いで共重合を行い、密度が $0.930\sim 0.925\text{g}/\text{cm}^3$ の範囲にある低密度ポリエチレンを製造するか(特公昭60-25444号公報)、この方法における共重合を、さらに2段階に分けて少しずつ $\alpha$ -オレフィンの共重合比率を上げ、密度 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の低密度ポリエチレンを製造するか(特公昭60-20405号公報)、共重合に先立って、チタン触媒成分1

g当り、 $0.01\sim 4.0\text{g}$ のエチレンを重合させたのち、共重合を行い、エチレン共重合体を製造するか(特公昭60-25407号公報)、あるいは、予めチタン触媒成分1g当り、 $0.01\sim 5.0\text{g}$ の $\alpha$ -オレフィン含有率が $0.1\sim 4.0$ 重量%の共重合体が形成されるようにエチレンと $\alpha$ -オレフィンとを、本重合の速度の1/5以下の速度で予備共重合を行ったのち、本重合を行うこと(特公昭60-25408号公報)によって行われる。

しかしながら、予備重合を併用する方法においては、いずれも重合反応器を2～3基必要とし、設備費が高くつく上に、操作が煩雑になるのを免れないし、また、重合操作が2～3段階に分けられて実施され、それぞれ密度が大幅に異なるポリマーを重合するため、最終ポリマーが不均質となり、工業的に満足な品質のポリマーが得られにくいなどの欠点がある。

発明が解決しようとする問題点

本発明は、このような従来のスラリー重合法によりポリオレフィンを製造する際に伴う種々の欠

点を克服し、ことに密度 $0.945\text{g}/\text{cm}^3$ 以下の品質の良好な直鎖状中ないし低密度ポリエチレンを製造するための、工業的に実施可能な方法、特に生成したスラリーからポリオレフィン固形分を効率よく回収する方法を提供するためになされたものである。

問題点を解決するための手段

本発明者らは、スラリー重合法により得られたポリエチレン固形分を含むスラリーから該ポリオレフィン固形分を効率よく回収するための方法を開発するために鋭意研究を重ねた結果、希釈剤ガスとを分離しポリオレフィン固形分を含むスラリーが接触する器壁面を多孔性材料により構成すると共に、該壁面の外側から内側へ加圧により洗浄用溶剤を注入することにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するスラリーを、希釈剤ガス化帯域に導入して希釈剤をガス化させたのち、得られ

た希釈剤ガスとポリオレフィン固形分との混合物を分離帯域に導入し、該ポリオレフィン固形分と希釈剤ガスとを分離してポリオレフィン固形分を回収するに当り、該ガス化帯域のスラリーが接触する器壁面を多孔性材料で構成すると共に、該壁面の外側から内側へ加圧により洗浄用溶剤を注入することを特徴とするスラリー中のポリオレフィン固形分の回収法を提供するものである。

本発明方法を添付図面に従って説明すると、図は本発明方法の1例を示す説明図であり、まず、ポリオレフィン固形分と希釈剤とを含有するスラリー3は、希釈剤ガス化帯域1に導かれ、希釈剤を蒸発させたのち、分離帯域4に導入し、該ポリオレフィン固形分と蒸発ガスとを分離する。分離帯域4にて分離されたポリオレフィン固形分は、該分離帯域下部より抜き出される。一方蒸発ガスの一部はブローア5により、希釈剤の蒸発熱源及びポリオレフィン固形分の搬送ガスとして熱交換器6にて加熱され、ガス化器1の上部に戻される。また、蒸発ガスの一部は希釈剤回収精製工

程に導入され、精製回収される。

希釈剤ガス化帯域1は二重構造を有する細長の筒体から成っており、該ガス化器の内側筒体bはポリオレフィン固形分は通過しないが、洗浄用溶剤が筒体壁を通過することが可能な多孔性材料で構成されている。そして、外側筒体aと内側筒体bとの間に、洗浄用溶剤がポンプ7により洗浄用溶剤ライン2を通して送られ、滴たされており、また、該溶剤は逆流しないように内部よりも高い圧力、好ましくは差圧が $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $0.5\sim 5.0\text{kg}/\text{cm}^2$ になるように保持され、内側筒体bの内壁全面より内側筒体内に加圧により注入されるような構造になっている。

該内側筒体bを構成している多孔性材料としては、例えば焼結金属、多孔質セラミックス、金網、打抜板などが挙げられる。該内側筒体の孔径若しくは目開きは、ポリオレフィン固形分が通過しなければよく、特に制限はないが、例えば焼結金属の場合は、孔径は、 $5\sim 200\mu\text{m}$ (JIS B-1371)、好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲が望ましく、ま

体の内壁が、洗浄用溶剤で常に湿潤状態を保持するように、スラリーの処理量や温度などに応じて適宜選ばれる。

本発明方法における希釈剤は、重合反応に通常用いられる不活性化炭化水素媒体であり、このようなものとしては例えばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン及びこれらの混合物などを挙げるが、これらの中でプロパン、*n*-ブタン、イソブタン及びこれらの混合物が特に好ましい。

また、本発明方法において用いられる洗浄用溶剤としては、通常沸点が常圧で $-43\sim 100^\circ\text{C}$ の範囲にある炭化水素及びこれらの混合物が用いられる。この炭化水素は、脂肪族炭化水素や脂環式炭化水素が好ましく、特に希釈剤回収精製工程における回収、精製を容易にするために、前記希釈剤として用いられる不活性化炭化水素と同じものが好ましい。このような洗浄用溶剤としては、例えばプロパン、*n*-ブタン、イソブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、2,2-ジメチルブ

タン、金網や打抜板などの場合は、目開き若しくは穴の径は $5\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲がよい。

内側筒体の空隙率は好ましくは $5\sim 60\%$ 、より好ましくは $10\sim 40\%$ の範囲で選ばれる。この空隙率が小さすぎると洗浄用溶剤は必要量流れないし、また、大きすぎると必要量以上流れ、好ましくない。

希釈剤ガス化帯域1の形状については特に制限はなく、例えば円形、楕円形、方形など、いかなる形状の断面を有するものも使用可能であるが、工業的には円形のものが好ましい。また、ガス化器の長さ及び内面積は、原料スラリーの処理量に応じて適宜選ばれる。

本発明方法における洗浄用溶剤の注入方法については特に制限はなく、連続注入法や間欠注入法など、任意の注入方法を採用しうるが、連続注入法が好結果を与え有利である。

また、該洗浄用溶剤の注入量については特に制限はないが、少なくとも希釈剤ガス化器の内側筒

タン、2,3-ジメチルブタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘブタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、3-エチルペンタン、2,2-ジメチルペンタン、2,3-ジメチルペンタン、2,4-ジメチルペンタン、3,3-ジメチルペンタン、2,2,3-トリメチルブタン及びこれらの混合物などを挙げることができる。これらの中で特にプロパン、*n*-ブタン、イソブタン及びこれらの混合物、なかでもイソブタンが好適である。

#### 発明の効果

本発明方法によると、従来スラリー法では製造が困難であったポリオレフィン、特に密度が $0.915\sim 0.919\text{g}/\text{cm}^3$ の直鎖状中ないし低密度ポリエチレンを、予備重合などを併用することなく、スラリー重合法により工業的に製造することが可能となる。さらには、従来スラリー法では不可能とされていた密度が $0.915\sim 0.900\text{g}/\text{cm}^3$ のVLDPE(Very Low Density Polyethylene)や、密度が $0.900\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のULDPE(Ultra Low Density Polyethylene)領域のエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体も

工業的に製造することが可能となる。

#### 実施例

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明するが本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、実施例におけるメルトインデックス (MI) と密度はJIS-K-6760の測定方法により、希釈剤ガス化帯域の内側筒体の孔径はJIS-B-1311の測定方法によった。

また、運転状態の良否の判断は各運転条件にて1週間連続運転を行ったのち、運転を停止してガス化帯域の分解点検を実施し閉塞がない場合を良とし、1週間の連続運転中にガス化帯域が閉塞し運転継続が不可能となった場合は運転不能とした。

#### 実施例 1

希釈剤としてイソブタンを用いて、ポリマーのMIが2.1g/10分、密度が0.910g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、得られた希釈剤とポリマーとの重量比が6:4のポリエチレンスラリーを、ポリマー当り毎時10

プロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 比較例 1

ポリマーのMIが20.0g/10分、密度が0.940g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、図に示すプロセスにおいて、洗浄用溶剤ラインを閉止し(使用しない)、他の運転条件は実施例1と同様にし、得られたポリエチレンスラリーをポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で運転中、希釈剤ガス化帯域が閉塞し、運転継続が不可能となった。

#### 実施例 3

ポリマーのMIが19.0g/10分、密度が0.905g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、他の運転条件は実施例1と同様にし、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプロセ

スの処理量で希釈剤ガス化帯域へ導入し、図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

該希釈剤ガス化帯域の内側筒体は孔径15μm、空隙率40%の焼結金属製のものを使用し、洗浄用溶剤側の圧力をスラリー側よりも0.5kg/cm<sup>2</sup>・G高目に設定し、洗浄用溶剤として常温のイソブタンを毎時20%の割合で圧入した。

分離した希釈剤ガスの一部を熱交換器で加熱し、希釈剤ガス化帯域及び分離帯域の圧力を0.6kg/cm<sup>2</sup>・Gにコントロールしながらブロアーで循環した。

上記運転条件にて1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 実施例 2

ポリマーのMIが0.50g/10分、密度が0.895g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとヘキセン-1との共重合を行い、他の運転条件は実施例1と同様にし、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプ

スでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 実施例 4

ポリマーのMIが0.55g/10分、密度が0.873g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、他の運転条件は実施例1と同様にし、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

#### 比較例 2

ポリマーのMIが20.0g/10分、密度が0.930g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、図に示すプロセスにおいて、洗浄用溶剤ラインを閉止し(使用しない)、他の運転条件

は実施例1と同様にして、得られたポリエチレンスラリーをポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で運転中、希釈剤ガス化帯域が閉塞し、運転継続が不可能となった。

#### 実施例5

ポリマーのMIが0.40g/10分、密度が0.870g/cm<sup>3</sup>となるようにエチレンとブテン-1との共重合を行い、洗浄用溶剤としてn-ヘキサンを使用し、他の運転条件は実施例1と同様にして、得られたポリエチレンスラリーを図に示すプロセスでポリエチレン固形分と希釈剤ガスとに分離した。

上記運転条件で1週間連続運転後に運転を停止し希釈剤ガス化帯域を分解点検したところ系内に閉塞などの異常は認められなかった。

以上の結果を次表にまとめて示す。

	ポリマー処理量 kg/1時間	共 重 合 α-オレフィン	洗 浄 用 溶 剤	希 釈 剤	M I g/10分	密 度 g/cm <sup>3</sup>	閉 塞 の 有 無
実施例1	10	ヘキセン-1	イソブタン	イソブタン	21.0	0.910	無
実施例2	10	ヘキセン-1	イソブタン	イソブタン	0.50	0.895	無
比較例1	10	ヘキセン-1	な し	イソブタン	20.0	0.940	有
実施例3	10	ブテン-1	イソブタン	イソブタン	19.0	0.905	無
実施例4	10	ブテン-1	イソブタン	イソブタン	0.55	0.873	無
比較例2	10	ブテン-1	な し	イソブタン	20.0	0.930	有
実施例5	10	ブテン-1	n-ヘキサン	イソブタン	0.40	0.870	無

4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法の1例を示す説明図であって、  
 図中符号1は希釈剤ガス化帯域、2は洗浄用溶剤  
 ライン、3はポリエチレンスラリー、4は分離帯  
 域、5はブローア、6は熱交換器、7はポンプ、  
 aは希釈剤ガス化帯域の外側筒体、bは希釈剤ガ  
 ス化帯域の内側筒体である。

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 阿 形 明

